

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-026830

(43)Date of publication of application : 25.01.2000

---

(51)Int.CI. C09J163/00  
C08G 59/34  
C08G 59/62  
C08G 59/68  
C09J121/00  
C09J153/02

---

(21)Application number : 10-210397

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 09.07.1998

(72)Inventor : IYOSHI SHIYUUZOU

---

## (54) UV-CURATIVE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composition for obtaining a pressure-sensitive adhesive nonproblematic in the heat-resistant holding power of a hot-melt adhesive, the emission of a pungent order of residual monomer of an acrylic resin pressure-sensitive adhesive, low pressure-sensitive holding power, etc.

SOLUTION: There is provided a UV-curable pressure-sensitive adhesive composition comprising 20–50 pts.wt. epoxy compound (A) having a molecular weight of 2,500 or below and an internal epoxy group, 5–50 pts.wt. compound (B) having a functional group reactive with the epoxy group and having a molecular weight of 6,000 or below, 5–40 pts.wt. compound (C) having a molecular weight of 10,000–2,000,000, a solubility of at least 5 wt.% in epoxy compound A and/or compound B, and a tensile elongation at break of 600% or above, and 0.01–10 pts.wt. cationic curing catalyst (D).

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-26830

(P 2 0 0 0 - 2 6 8 3 0 A)

(43) 公開日 平成12年1月25日(2000.1.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C09J163/00	C09J163/00		4J036
C08G 59/34	C08G 59/34		4J040
59/62	59/62		
59/68	59/68		
C09J121/00	C09J121/00		

審査請求 未請求 請求項の数11 FD (全10頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-210397	(71) 出願人 000002901 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鉄砲町1番地
(22) 出願日	平成10年7月9日(1998.7.9)	(72) 発明者 伊吉 就三 兵庫県姫路市勝朝日旭日谷296-4
		(74) 代理人 100090491 弁理士 三浦 良和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 UV硬化性の粘着剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 従来のホットメルト粘着剤の耐熱保持力、アクリル樹脂系粘着剤の残留モノマーの刺激臭発生、低粘着保持力等の問題を包含しない新しい粘着剤を得るために組成物を提供すること。

【解決手段】 分子量が2,500以下、分子内にエポキシ基を有するエポキシ化合物(A)を20~50重量部、分子量が6,000以下、エポキシ基との反応性官能基を有する化合物(B)を5~50重量部、分子量が10,000~2,000,000、エポキシ化合物(A)及び又は化合物(B)に5重量%以上溶解可能、引張り破断伸度が600%以上のゴム弹性を有する化合物(C)を5~40重量部、及びカチオン硬化触媒(D)を0.01~1.0重量部配合してなるUV硬化性の粘着剤組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量が2,500以下であり、分子内にエポキシ基を有するエポキシ化合物(A)を20～50重量部、重量平均分子量が6,000以下であり、エポキシ基との反応性官能基を有する化合物(B)を5～50重量部、重量平均分子量が10,000～2,000,000であり、エポキシ化合物(A)及び化合物(B)の少なくとも1つに少なくも5重量%は溶解可能であり、且つ引張り破断伸度が少なくとも600%であるゴム弹性を有する化合物(C)を5～40重量部及びカチオン硬化触媒(D)を0.01～10重量部配合してなるUV硬化性の粘着剤組成物。

【請求項2】 エポキシ化合物(A)が、その分子内に2個のエポキシ基を有する脂環式ジエポキシ化合物である請求項1記載のUV硬化性の粘着剤組成物。

【請求項3】 エポキシ化合物(A)が、その分子内に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物と、分子内に3個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物からなる請求項1記載のUV硬化性の粘着剤組成物。

【請求項4】 分子内に3個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物が、分子内に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物の50重量%以下である請求項3記載のUV硬化性の粘着剤組成物。

【請求項5】 化合物(B)が、その分子内に2個のヒドロキシ基を有するジオール化合物である請求項1～4のいずれかに記載のUV硬化性の粘着剤組成物。

【請求項6】 化合物(B)が、その分子内に2個のヒドロキシ基を有するジオール化合物と分子内に3個以上のヒドロキシ基を有するボリオール化合物からなる請求項1～4のいずれかに記載のUV硬化性の粘着剤組成物。

【請求項7】 分子内に3個以上のヒドロキシ基を有するボリオール化合物が、分子内に2個のヒドロキシ基を有するジオール化合物の50重量%以下である請求項6記載のUV硬化性の粘着剤組成物。

【請求項8】 化合物(C)が、ビニル芳香族化合物に基づくモノマー単位を主体とする重合体ブロックと共にジエン化合物に基づくモノマー単位を主体とする重合体ブロックからなるブロック共重合体又はその部分水添物である請求項1～7のいずれかに記載のUV硬化性の粘着剤組成物。

【請求項9】 化合物(C)の共役ジエン化合物に基づくモノマー単位の少なくとも一部がエポキシ化されてなるエポキシ変性ブロック共重合体である請求項8記載のUV硬化性の粘着剤組成物。

【請求項10】 粘着付与剤(E)の5～60重量部を更に配合してなる請求項1～9のいずれかに記載のUV硬化性の粘着剤組成物。

【請求項11】 可塑剤(F)またはオイル(G)の1～20重量部を更に配合してなる請求項1～10のいず

れかに記載のUV硬化性の粘着剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、UV(紫外線)照射により硬化することができ、しかも粘着性及び凝集力に優れた無溶剤型の粘着剤を提供する組成物に関するものであり、粘着テープ、梱包テープ、表示用ラベル、ステッカー等の粘着剤の他、建材、電気製品、自動車用粘着剤等の構造用粘着剤に適用出来る組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来の粘着剤組成物は、ゴム状高分子化合物に粘着付与剤やオイル、可塑剤その他の添加剤を加えたものであり、粘着剤として使用する場合は該粘着剤組成物の溶液を作り、該溶液を基材に塗布する方法が通常採られるが、塗布厚みが非常に薄いので、粘着剤の溶液はかなり多量の溶剤で希釈する必要がある。溶剤は有機溶媒を使用する場合が多く、有機溶媒の蒸気の大気中の漏洩は避けがたいため、製造所内外における環境汚染の原因となり、また溶剤が多量に使用される場合は塗布、乾燥後に回収する必要があるために大型の設備と大量のエネルギーが必要となってくる。

【0003】上記の問題を解決するために、ホットメルト粘着剤やUV照射による硬化を利用したアクリル樹脂系粘着剤等、溶剤を使用しない粘着剤が提案されている。しかしこれらの粘着剤は、例えばホットメルト粘着剤は、その加熱塗布時には低粘度状態に保つ必要性からかなり高温に加熱溶融する必要があるため、通常のホットメルト粘着剤ではその耐熱保持力に欠けるという本質的な問題をかかえている。また、UV照射による硬化反応を利用するアクリル樹脂系粘着剤の場合は、アクリル樹脂中に残留するアクリルモノマーの完全な脱気は困難であり、最終製品の粘着剤から該モノマーに起因する強い刺激臭が発生するという問題があり、更に主成分としてのアクリル樹脂の分子量が比較的小さい上、架橋反応が困難であるため粘着保持力が弱く、ラベル用、紙の接着等その使用範囲に制約がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の課題は、従来のホットメルト粘着剤の場合のような耐熱保持力上の問題を持たず、またアクリル樹脂系粘着剤の場合のような残留モノマーによる刺激臭発生、低粘着保持力等の問題を包含しない新しい粘着剤を得るための組成物を提供することを課題とするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究をした結果、粘着剤組成物において一般に使用されるゴム弹性を有する化合物(ゴム状高分子化合物)を、比較的低分子量のエポキシ化合物とエポキシ基と反応可能な官能基を有する化合物の混合物

に溶解し又は機械的に混合し、室温又は適当な温度に加熱し、カチオン硬化触媒の存在下にUV照射することによって、基材に塗布可能で、かつ前記問題を解決できる粘着剤組成物を得ることができるとの知見を得て本発明を完成した。本発明の要旨は以下の通りである。

【0006】第1の発明は、重量平均分子量が2,500以下であり、分子内にエポキシ基を有するエポキシ化合物（A）を20～50重量部、重量平均分子量が6,000以下であり、エポキシ基との反応性官能基を有する化合物（B）を5～50重量部、重量平均分子量が10,000～2,000,000であり、エポキシ化合物（A）及び化合物（B）の少なくとも1つに少なくも5重量%は溶解可能であり、且つ引張り破断伸度が少なくとも600%であるゴム弾性を有する化合物（C）を5～40重量部、及びカチオン硬化触媒（D）を0.01～10重量部配合してなるUV硬化性の粘着剤組成物に関する。第2の発明は、エポキシ化合物（A）が、その分子内に2個のエポキシ基を有する脂環式ジエポキシ化合物である上記第1の発明のUV硬化性の粘着剤組成物に関する。第3の発明は、エポキシ化合物（A）が、その分子内に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物と分子内に3個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物とからなる上記第1の発明のUV硬化性の粘着剤組成物に関する。第4の発明は、分子内に3個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物が、分子内に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物の50重量%以下である上記第3の発明のUV硬化性の粘着剤組成物に関する。第5の発明は、化合物（B）が、その分子内に2個のヒドロキシ基を有するジオール化合物である上記第1～第4のいずれかの発明のUV硬化性の粘着剤組成物に関する。第6の発明は、化合物（B）が、その分子内に2個のヒドロキシ基を有するジオール化合物と分子内に3個以上のヒドロキシ基を有するボリオール化合物からなる上記第1～第4のいずれかの発明のUV硬化性の粘着剤組成物に関する。第7の発明は、分子内に3個以上のヒドロキシ基を有するボリオール化合物が、分子内に2個のヒドロキシ基を有するジオール化合物の50重量%以下である上記第6の発明のUV硬化性の粘着剤組成物に関する。第8の発明は、化合物（C）が、ビニル芳香族化合物に基づくモノマー単位を主体とする重合体ブロックと共にジエン化合物に基づくモノマー単位を主体とする重合体ブロックからなるブロック共重合体またはその部分水添物である上記第1～第7の発明のいずれかのUV硬化性の粘着剤組成物に関する。第9の発明は、化合物（C）の共役ジエン化合物に基づくモノマー単位の少なくとも一部がエポキシ化されてなるエポキシ変性ブロック共重合体である上記第8の発明のUV硬化性の粘着剤組成物に関する。第10の発明は、粘着付与剤（E）の5～60重量部を更に配合してなる上記第1～9の発明のいずれかのUV硬化性の粘着剤組成物に関する。第

11の発明は、可塑剤（F）またはオイル（G）の1～20重量部を更に配合してなる上記第10の発明のUV硬化性の粘着剤組成物に関する。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】本発明は概略、重量平均分子量が2,500以下のエポキシ化合物（A）、重量平均分子量が6,000以下のエポキシ基反応性化合物（B）、重量平均分子量が10,000～2,000,000であり、エポキシ化合物（A）及び化合物（B）の少なくとも1つに少なくも5重量%は溶解可能で引張り破断伸度が少なくとも600%であるゴム弾性を有する化合物（C）及びカチオン硬化触媒（D）を配合してなるUV硬化性の粘着剤組成物に関するものである。この配合の作用効果を先ず機構的に考察すると、低分子量のエポキシ化合物（A）と該化合物のエポキシ基と反応可能な官能基を有する化合物（B）の混合物は溶媒又は軟化剤として働き、ゴム状高分子化合物（C）を液状またはゲル状にすることによって流動性を付与し、基材上への塗布を可能にし、該塗布後はカチオン触媒（D）の存在及び

UV照射によりエポキシ化合物（A）と例えばジオール化合物のようなエポキシ基と反応可能な官能基を有する化合物（B）は重合又は架橋し、適度の重合度を有するオリゴマーを生成し、ゴム状高分子化合物（C）の高分子量可塑剤としての機能を有するオリゴマーに転換されることによって、溶剤の使用を必要としない粘着剤組成物が得られるものと考えられる。

【0008】本発明において使用されるエポキシ化合物（A）は、重量平均分子量が2,500以下という低分子量のものであり、好ましくは150～1,000である。重量平均分子量が2,500を超えると、該エポキシ化合物（A）は一般的に室温で固体であるためにそれ自体の取扱いが難しくなり、またゴム状高分子化合物（C）との混合性又は該高分子化合物の溶解性が悪い他、得られる粘着剤組成物は加熱しても高粘度であるために基材への塗布が困難になり、場合によれば不可能にさえなる。これらの諸点から重量平均分子量は150～1,000なる範囲が好ましいが、1,000を超えると上記ゴム状高分子化合物（C）の溶解性の低下傾向が見られ、溶解時間が長くなって経済的でなくなってくる。また、本発明は下限を特に限定するものではないが、150未満ではエポキシ化合物自体の安定性を欠く場合があり、この結果得られる組成物の保存性が低下する可能性がある。

【0009】上記エポキシ化合物（A）の分子構造は、分子内にエポキシ基を有するものであれば特に限定されるものではなく、主鎖または側鎖にエポキシ基を有する脂肪族系、脂環族系又は芳香族系化合物のいずれでもよいが、エポキシ基のカチオン硬化反応を利用する本発明の粘着剤組成物においては、エポキシ化合物（A）としてはエポキシ基を有する脂環族系化合物及び脂肪族系化

合物が、エポキシ基と反応可能な化合物（B）として特にボリオールを選択することができるため、毒性が極めて低い化合物で組成物を構成することができ、その結果、臭気の極めて低い組成物を提供することができるため好ましい化合物といえる。また1分子内のエポキシ基の数は特に限定されるものではないが、得られた組成物の粘着性、ゴム状高分子化合物（C）の溶解性の点から、1分子内に2個のエポキシ基を有するものが好ましく、従って2個のエポキシ基を有する脂環族系化合物及び脂肪族系化合物が特に好ましい。

【0010】上記脂環族系化合物に係るエポキシ基としては、シクロヘキセンオキサイド基、トリシクロデセンオキサイド基、シクロペンテンオキサイド基が例示でき、2個のエポキシ基を有する脂環族系化合物としては、4-(1,2-エポキシ-1-メチルエチル)-1-メチル-7-オキサビシクロ-[4,1,0]ヘプタン、3,4-エポキシ-3-メチル-エポキシシクロヘキシル-1-メチルエポキシド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート（ダイセル化学工業社製、商品名セロキサイド2021；ユニオンカーバイド社製、商品名ERL4221）及び該カルボキシレートとカブロラクトンの2量体（ダイセル化学工業社製、商品名セロキサイド2081）、3量体（同社製、商品名セロキサイド2083）、4量体（同社製、商品名セロキサイド2085）、5量体、6量体の付加物、3,4-エポキシ-1-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-1-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、6-メチル-3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-6-メチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-3-メチルエポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-3-メチル-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-5,5-スピロー-3,4-エポキシ)シクロヘキサン-メタジオキサン（ユニオンカーバイド社製、商品名ERL4234）、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)オキサレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート（ユニオンカーバイド社製、商品名ERL4299）、ビス(2,3-エポキシシクロベンチル)エーテル、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)ビメレート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド（ユニオンカーバイド社製、商品名ERL4206）等を挙げることができる。

【0011】2個のエポキシ基を有する脂肪族系化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール等の脂肪族多価アルコールにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドの1種又は2種以上を付加させることにより得られるポリエーテルボ

リオールのポリグリシジルエーテル、1,4-ブantanジオールのジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリブロピレングリコールのジグリシジルエーテル等を挙げることができる。

【0012】なお、これらエポキシ基を有する化合物のうち、ゴム弾性を有する化合物（C）の溶解性、ジオール等エポキシ基と反応性のある官能基を有する化合物（B）との反応性、得られる粘着性組成物の保存安定性

- 10 の点で4-(1,2-エポキシ-1-メチルエチル)-1-メチル-7-オキサビシクロ-[4,1,0]ヘプタン（ダイセル化学社製、商品名セロキサイド3000）及び3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート（ダイセル化学工業社製、商品名セロキサイド2021；ユニオンカーバイド社製：商品名ERL4221）、及び該カルボキシレートとカブロラクトンの2量体（ダイセル化学工業社製、商品名セロキサイド2081）、3量体（同社製、商品名セロキサイド2083）、4量体（同社製、商品名セロキサイド2085）、5量体、6量体の付加物が特に好ましい。

【0013】上述の通り、本発明に係るエポキシ化合物（A）の一分子内に有するエポキシ基の数は特に限定されるものではないものの、化合物（B）との反応に基づく硬化性、ゴム状高分子化合物（C）に対する作用効果の点で、2個のエポキシ基を有するジエポキシド化合物（A）の使用が好ましいが、本発明に係る粘着性組成物の架橋密度を制御して硬化性を向上させるため、又はズレ変位、剪断応力に対する抵抗性、即ち保持力を改善するために、分子内に2個のエポキシ基を有するジエポキシド化合物と3個以上のエポキシ基を有するポリエポキシド化合物を併用することが更に好ましい。この場合該ポリエポキシド化合物はジエポキシド化合物100重量%に対して50重量%以下で併用することが特に好ましい。該ポリエポキシド化合物が50重量%を超えると、得られる粘着性組成物が硬くなり過ぎて目的とする粘着性が得られ難くなることがある。

【0014】本発明に係る組成物の構成成分である、エポキシ基との反応性官能基を有する化合物（B）は、重量平均分子量が6,000以下の低分子量のものであり、好ましくは60～6000である。重量平均分子量が6,000を超えるとエポキシ化合物（A）及びゴム弾性を有する化合物（C）との混合が困難になる他、得られる粘着性組成物も粘度が高くなり、結果として基材への塗布が困難になる。この理由としては、エポキシ化合物（A）とそのエポキシ基との反応性官能基を有する化合物（B）との反応により生成したオリゴマーの分子量が大きくなり過ぎてゴム状高分子化合物（C）の可塑化効果が得られなくなり、その結果粘着性組成物の粘着性が著しく低下するためと考えられる。また好ましい範

囲の下限値60は、エチレングリコールの場合であり、60未満の場合は、揮発性が大であり、組成物の加熱時に蒸発、逸散し、組成比が変わってしまうからである。

【0015】該エポキシ基との反応性官能基を有する化合物(B)の官能基としては通常知られている水酸基、カルボキシル基、酸無水物基、アミノ基等が挙げられ、反応性、組成物の安定性、毒性、臭気、粘着性等の点から、分子内に2個の水酸基を有するジオール化合物が好ましいが、得られる粘着剤組成物の架橋密度を制御して硬化性や保持力を改善するために分子内に2個のヒドロキシ基を有するジオール化合物と3個以上のヒドロキシ基を有するポリオール化合物を併用してもよい。この場合、3個以上のヒドロキシ基を有するポリオール化合物はジオール化合物の使用量(100重量%)に対して50重量%以下が望ましく、これを超える量を併用すると、得られる粘着剤組成物が硬くなり過ぎ易く、その結果目的とする粘着剤が得られないことがある。

【0016】このようなジオール化合物としては、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブテンジオール、イソブレンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、ポリカブロラクトンジオール、ポリカーボネートジオール、ポリエーテルジオール、ポリブタジエンジオール、ポリイソブレンジオールの他、ジイソシアネート類のイソシアネート基にジオールを付加したブレボリマーを例示することができる。また、ジオール以外のポリオール化合物としては、グリセリン、ポリカブロラクトントリオール(ダイセル化学工業社製、商品名プラクセル303,)、ポリグリセリン(同社製、商品名PGL)、ポリ(エーテルーエステル)ポリオール(ダイセル化学工業社製、商品名プラクセルP3403)を例示することができる。

【0017】これらのジオール化合物、ポリオール化合物についても重量平均分子量は上記の6,000以下のものであることが必要であるが、3,000以下のジオールが好ましく、1,500以下の、室温で液状またはワックス状のものが取扱い上特に好ましい。更には分子内に不飽和結合を有するゴム状高分子化合物(C)を用いる場合はジオール化合物も分子内に不飽和結合を有するものが溶解性の点で特に好ましい。具体的にはポリブタジエンジオール(出光石油化学工業社製、商品番号R-15HT、重量平均分子量1,200)を例示することができる。ポリオール化合物についても同様のことと言え、ポリグリセリン(ダイセル化学工業社製、商品名PGL)を例示することができる。

【0018】本発明に係る粘着剤組成物を構成する成分のゴム弹性を有する化合物(ゴム状高分子化合物)(C)の重量平均分子量は10,000~2,000,000の範囲のものであり、重量平均分子量が10,0

00未満の場合は充分な粘着力が得られず、逆に2,000,000を超えると実質的に取扱いが困難になり好ましくない。

【0019】本発明に係るゴム状高分子化合物(C)は、更に前記エポキシ化合物(A)、(B)または(A)と(B)の混合物に5重量%以上の溶解性が要求される。5重量%未満では、たとえ機械的に分散、混合しても、均一な組成物の溶液を作ることが困難となる。さらに組成の分離を生じ易く、保存安定性に欠ける。

【0020】また、ゴム状高分子化合物(C)には、引張り破断伸度が少なくとも600%有することが要求される。該化合物(C)は外力に対し伸度が殆どない、硬化した固化接着剤を構成するものではなくて、外力に対して所定の範囲で弹性变形可能な柔軟性のある粘着剤を構成する成分であるからであり、このような粘着剤の破断伸度としては600%が最低要求される。

【0021】上記分子量、溶解性及び破断伸度の諸特性を満たし得るポリマーとしてはゴム状高分子化合物が該当するが、その種類については特に限定されるものではない。

具体例としては天然ゴム、合成ポリイソブレンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体、ポリブタジエンゴム、ポリイソブチレンゴム、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体、スチレン-エチレン-ブロピレン-スチレン共重合体、エチレン-エチレン共重合体、エチレン-ブロピレンゴム、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。特に、ビニ

30 ル芳香族化合物のモノマー単位を主体とする重合体ブロックと共にジエン化合物のモノマー単位を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体が好適であり、上記例示のスチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体等がこれに該当する。

【0022】なお、これらのゴム状高分子化合物(C)の分子内に不飽和結合を含むものは、該不飽和結合の一部をエポキシ化したものを使用することができる。このように分子内の不飽和結合の一部をエポキシ化することによりエポキシ化合物(A)との相溶性が改善され、さらに該エポキシ化合物(A)及びエポキシ基と反応する化合物(B)、例えばジオール化合物により適度に架橋され、得れる粘着剤組成物の凝集力を改善する効果があり好ましい態様である。

【0023】上記エポキシ化した例として、同一分子内にビニル芳香族化合物のモノマー単位を主体とする重合体ブロックと共にジエン化合物のモノマー単位を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体(例えば、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合

体)の二重結合の一部をエポキシ化したものが挙げられる。具体的市販品としてはエボフレンドA1020(ダイセル化学工業社製、分子量：約10万、エポキシ当量：約500、MFR：10g／10分(190℃、荷重2.16kg)、破断伸度86.5%)が挙げられる。

【0024】更に、上記ゴム状高分子化合物(C)の分子内に不飽和結合を含むものは、該不飽和結合の少なくとも一部を水素添加することができ、その効果として粘着性組成物の化学的安定性を増し、耐候性を改善することができることに加え、ポリオレフィン樹脂への接着性を改善することができる。不飽和結合の少なくとも一部が水素添加されたものの例としてスチレンーブタジエン共重合体の水素添加物ダイナロン1320P(JSR社製)、スチレンーイソブレンブロック共重合体の水素添加物としてはセプトン1001、1050(クラレ社製)を挙げることができる。更にまた、該部分水添物の残余炭素-炭素二重結合の一部または全部をエポキシ化したものも、単独でまたは非水添物のエポキシ化物と混合して、同様に使用することができる。

【0025】本発明の粘着剤組成物に係る第4の成分は、UV照射下に進むエポキシ基のカチオン硬化反応用カチオン硬化触媒(D)である。カチオン硬化触媒

(D)は、紫外線により分解して強酸を発生するものであれば特に限定されるものではなく、アリルジアゾニウム塩(例えば旭電化社製、P-33)、アリルヨードニウム塩(例えばサートマー社製、CD-1012)、アリルスルフォニウム塩(例えば3M社製、FC-512、FC-509；サートマー社製、CD-1011；ダイセル化学社製、DAICAT11；GE社製、UVE1014；ユニオンカーバイド社製、UVI-6974、UVI-6970、UVI-6990、UVI-6950；旭電化社製、SP-170、SP-150)、アレン-イオン錯体(例えばチバガイギー社製CG-24-61)等が挙げられる。

【0026】上述のカチオン硬化触媒の存在下にUV照射することにより、エポキシ化合物(A)の他、ゴム状高分子化合物(C)に存在することのある二重結合の一部をエポキシ化したものと、前記エポキシ基と反応可能な官能基を有する化合物(B)との間において適度に架橋させることができ、その結果、粘着力を保持したまま凝集力を高めることができる。

【0027】本発明に係る粘着剤組成物には、上記エポキシ化合物(A)は20～50重量部、エポキシ基と反応可能な化合物(B)は5～50重量部、ゴム状高分子化合物(C)は5～40重量部、カチオン硬化触媒

(D)は0.01～10重量部配合される。該エポキシ化合物(A)の配合量は25～40重量部がより好ましい。配合量が50重量部を超えると粘着剤組成物中のエポキシ基の量が相対的に過剰になり、得られる粘着剤組成物が硬くなりやすいため好ましくない。逆に20重量

部未満の場合は硬化性に著しい障害を生ずるので好ましくない。

【0028】また、エポキシ基と反応可能な官能基を有する化合物(B)の配合量は10～30重量部がより好ましい。配合量が50重量部を超えると粘着剤組成物中の水酸基等反応性官能基が相対的に過剰になり、硬化性に著しい障害を生じ、逆に5重量部未満の場合は、組成物中のエポキシ基の量が相対的に過剰になり、得られる粘着剤組成物が硬くなり、粘着性がなくなるので好ましくない。

【0029】一方、ゴム状高分子化合物(C)の配合量は10～30重量部がより好ましい。該ゴム状高分子化合物(C)の配合量が5重量部未満では充分な凝集力を有する粘着剤組成物が得られず硬化性、剥離性、保持力に著しい障害を生じ、更にはUV照射、硬化処理後にも未反応の部分の反応が徐々に進行することにより、組成物の粘着性に経時変化が生じ、粘着性が失われる。逆に40重量部を超えると、エポキシ化合物(A)や前記官能基を有する化合物(B)との混合が困難となり、更には得られる粘着剤組成物の粘度が高くなり過ぎて、基材への塗布ができなくなり好ましくない。

【0030】上記カチオン硬化触媒(D)の配合量は0.5～3重量部がより好ましい。同触媒の配合量が0.01未満ではカチオン硬化反応速度が極めて遅く、硬化は実質的に進行しない。逆に10重量部を超えると硬化速度の上昇効果が却って得られず、しかも微量の酸により該組成物の安定性が損なわれるので好ましくない。なお、0.01～0.5重量部の範囲では、本発明の目的とするカチオン硬化触媒の効果はあるが、硬化反応が遅く効率の点で充分な効果を発揮できるとはいえない。また3～10重量部の範囲でも本発明の目的とするカチオン硬化触媒の効果はあるが、硬化性の改善は緩やかであり、効率の点で充分な効果を発揮できるとはいえない。

【0031】本発明に係る粘着剤組成物は、その粘着剤としての諸特性を向上させるために前記諸成分に加えて更に粘着付与剤(E)が配合されることが好ましい。しかし、粘着/剥離を何回か繰り返すような用途、例えば表示用ラベル等の場合は粘着付与剤の添加は必ずしも必要ではない。ここに使用される粘着付与剤としては、例えばロジン、重合ロジン、ロジンーグリセリンエステル、ロジンーペンタエリスリトールエステル等のロジンエステル及びこれらに水素添加したロジン系樹脂、 $\beta$ -ピネン重合体、 $\alpha$ -ピネン重合体、変性ピネン重合体、混合ピネン重合体等のテルペン系樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>の石油留分から得られる不饱和結合を有する脂肪族石油樹脂、脂環族石油樹脂、芳香族石油樹脂、クマロン樹脂、クマロン-インデン樹脂、クマロン-インデン-スチレン共重合樹脂、キシレン樹脂、低分子量スチレン樹脂がある。

【0032】粘着付与剤（E）の添加量は、前記粘着剤組成物を構成する諸成分について示した重量部に対して、5～60重量部が好適であるが、15～40重量部がより好適である。該粘着付与剤（E）は多い程粘着力が高まる傾向を示すが、60重量部を超えると得られる粘着剤組成物が高粘度になり、その取扱いが難しくなるばかりか、該組成物自体の柔軟性が失われ且つ粘着性が低下してくるので好ましくない。逆に、5重量部未満の添加量では粘着剤特有の諸特性、例えば粘着力の改善効果が見られない。

【0033】本発明に係る粘着剤組成物には必要に応じて、上記粘着付与剤（E）の添加に加えて更に、又は該粘着付与剤（E）の添加なしに可塑剤（F）又はオイル（G）が加えられる。可塑剤（F）又はオイル（G）は、ゴム弹性を有する化合物（C）の可塑化のために加えられるもので、エポキシ化合物（A）と反応性官能基を有する化合物（B）との反応生成物なる高分子量可塑剤では前記（C）成分の可塑化が不充分な場合に効果的に機能する。可塑剤（F）又はオイル（G）の添加量は、前記粘着剤組成物を構成する諸成分について示した重量部に対して両者合計で2～15重量部が好ましい。なお、本発明に係る粘着剤組成物には必要に応じて更に、老化防止剤、紫外線吸収剤、軟化剤、レベリング剤、消泡剤等を添加することが出来る。

#### 【0034】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて説明するが、発明の効果を判断する各種特性の測定方法について先ず説明する。

##### (a) 硬化時間

得られた粘着剤組成物を厚さ50μmのポリエチレンテレフタレートフィルム上にバーコーターで塗布し、UV照射装置（アイグラフィックス社製、商品名ECS-301、高圧水銀ランプ電力120W/cm、ランプ高さ10cm、コンベヤースピード5m/min、照射エネルギー190mW/cm<sup>2</sup>）に通して硬化させ、UV照射直後より、粘着剤塗布面に指で軽く触れ、直ぐに放した時に、該塗布面の粘着剤が指に全く着かなくなる（即ち、指触フリー）までの時間を測定して硬化時間とした。

##### (b) ボールタック

得られた粘着剤シートを幅2.5cm、長さ約25cmに切断しテープ状の試料とした。この試料の粘着面を上にして30度の傾斜面上に固定した。粘着面の斜面の中程に、水平方向に厚さ約20μmの非粘着性フィルムを置いて粘着面を覆い、斜面に境界線を作り、該境界線から斜面上方向100mmの箇所から、表面清浄なボールベアリング球を自然転落させた。この場合、該境界線上方100mm以内で、粘着力で自然停止する球のうちの最大直径（直径が1/32インチ単位で各種異なる球を使用し、該インチ表示の分数値の分子の数字の最大のものを示す）をボールタック値とした（JIS Z 023

7）。

##### (c) 剥離強度

得られた粘着剤シートを幅2.5cm、長さ25cmに切断し、テープ状の試料とした。サンドペーパー（#280）で研磨したステンレス鋼板（厚さ0.5mm、幅2.5cm、長さ15cm）の一方の端部から約5cmの部分を約20μmの非粘着性テープで覆い、他方の端部より、貼付面の長さが約10cmになる様に試料テープを重ねて貼り、2kgのゴム張りローラーを用い、30cm/minの速さで1往復して圧着した。圧着後25℃で30分以上放置した後、試料テープの一端を180°折り返して、引張り試験機を用いて300mm/minの速度で剥離してその粘着剤シートの剥離強度を測定した。

##### (d) 保持力（ズレ変位、剪断応力に対する抵抗性）

得られた粘着剤シートを幅2.5cm、長さ10cmに切断してテープ状の試料とした。この試料の一端をサンドペーパー（#280）で研磨したステンレス鋼板（厚さ0.5mm、幅2.5cm、長さ6cm）の端面部に、貼付面の長さが2.5cmになる様に貼り、2kgのゴム張りローラーを用い、30cm/minの速さで1往復して圧着した。圧着後25℃で30分以上放置した後、この試料のテープ側の一端に治具を介して全重量が1kgの荷重をかけ、60℃のオーブン内にステンレス鋼板の他端を保持して吊るし、荷重が落下するまでの時間を測定して保持力とした。

【0035】（実施例1）エポキシ化合物（A）の4-(1,2-エポキシ-1-メチルエチル)-1-メチル-7-オキサビシクロ-（4,1,0）ヘプタン（別名：1,2,8,9-ジエポキシリモネン）（ダイセル化学工業社製、商品名セロキサイド3000、重量平均分子量168、エポキシ当量84、粘度1.5mPas(25℃)）、ジオール化合物（B）のポリブタジエンジオール（出光化学工業社製、商品名Polybd R-15-HT、重量平均分子量1200、OH価103、粘度5.00mPas(25℃)）、ゴム状高分子化合物（C）のエポキシ化スチレン-ブタジエンブロック共重合体（ダイセル化学工業社製、商品名エボフレンドA1020、重量平均分子量約10万、エポキシ当量約500、MF R:10g/10min(190℃, 2.16kg)、破断伸び86.5%）、粘着付与剤（E）のロジンエステル（荒川化学工業社製、商品名KE-311、軟化点95℃、酸価9.6）及びカチオン硬化触媒（D）の芳香族スルフォニウム塩（ダイセル化学工業社製、商品名D A I C A T 11）を準備した。先ず、エポキシ化合物の100重量部をセパラブルフラスコに入れ、80℃に加熱し、攪拌しながらゴム状高分子化合物を6.7重量部加え、6～24時間攪拌し、該ゴム状高分子化合物の40重量%の溶解溶液を調製した。この溶液の50重量部（エポキシ化合物30重量部、ゴム状高分子化合物20重量部）を別のセパラブルフラスコに入れ、ポリブ

30

20

10

50

40

50

タジエンジオールの20重量部及びロジンエステルを30重量部加え、100℃に加熱しながら均一な溶液になるまで約1時間攪拌した。これを更に攪拌しながら冷却し、溶液の温度が60℃以下になった時点でカチオン硬化触媒を2重量部添加して液状組成物を得た。この組成物をは粘度を高いので70～90℃に加熱し、厚み50μmのポリエチレンテレフタレートフィルム上にバーコーターで塗布し、UV照射装置ESI-301（アイグラフックス社製、ランプ電力120W/cm、ランプ高さ10cm、コンベヤースピード5m/min、照射エネルギー190mW/cm<sup>2</sup>）に通して硬化し、粘着剤シートを得た。この粘着剤シートはUV照射後、指触フリーとなる硬化時間は60秒以下であった。得られた粘着剤シートを用いて、ボールタック試験を行なった結果は7であった。また、180°剥離試験では0.9kg/2.5cmなる結果を得た。更に60℃環境下、荷重1kgでの保持力は落下時間で20分であった。上記配合比及び測定結果は表1に示した。

【0036】（比較例1）エボキシ化合物の100重量部及びゴム状高分子化合物の128.57重量部を使用し、ゴム状高分子化合物の56.25重量%の溶解溶液を調製し、この溶液の80重量部（エボキシ化合物35重量部、ゴム状高分子化合物45重量部）、ポリブタジエンジオールの10重量部及びロジンエステルの10重量部を使用した以外実施例1と同様な方法で粘着剤組成物を得、粘着剤シートを作成し、各種特性を測定したが、該組成物は粘度が高く、事前に120～130℃に加熱しなければ基材への塗布が不可能であり、また粘着剤シートはタックが殆ど無く、剥離力も測定不可能であった。配合比及び測定結果は表1に示した。

【0037】（実施例2）実施例1で使用した液状組成物のジエボキシ化合物、ポリブタジエンジオール、ゴム状高分子化合物及びロジンエステルの配合比をそれぞれ35、30、15及び20重量部とした以外は実施例1と同様にして粘着剤シートを作成し、各種特性を測定した。配合比及び測定結果は表1に示した。

【0038】（実施例3）実施例1で使用した液状組成物のジエボキシ化合物及びゴム状高分子化合物の配合比をそれぞれ40及び10重量部とした以外は実施例1と同様にして粘着剤シートを作成し、各種特性を測定した。配合比及び測定結果は表1に示した。

【0039】（実施例4）実施例1で使用した液状組成物のジエボキシ化合物、ポリブタジエンジオール、ゴム状高分子化合物及びロジンエステルの添加量をそれぞれ40、10、30及び10重量部とし、更にオイルとしてナフテン系プロセスオイル（出光石油化学工業社製、商品名ダイナプロセスNR-26、アニリン点72.6℃、動粘度25.6mPa·s(40℃)）を10重量部添加使用した以外は実施例1と同様にして粘着剤シートを作成し、各種特性を測定した。配合比及び測定結果

は表1に示した。

【0040】（実施例5）実施例1で使用した液状組成物のジエボキシ化合物30重量部以外に3官能エボキシ化合物（ダイセル化学工業社製、商品名エボリードGT-300、重量平均分子量585、エボキシ当量195、粘度300mPa·s(70℃)）5重量部を使用し、ポリブタジエンジオール、ゴム状高分子化合物及びロジンエステルの添加量をそれぞれ30、15及び20重量部とした以外は実施例1と同様にして粘着剤シートを作成し、各種特性を測定した。配合比及び測定結果は表1に示した。

【0041】（実施例6）実施例1で使用した液状組成物のジエボキシ化合物、ポリブタジエンジオール、ゴム状高分子化合物及びロジンエステルの添加量をそれぞれ35、25、15及び20重量部とし、更にポリカブロラクトントリオール（ダイセル化学工業社製、商品名ブラクセル303、重量平均分子量300、OH価54.0KOHmg/g、粘度1800mPa·s(25℃)）を5重量部配合した以外は実施例1と同様にして粘着剤シートを作成し、各種特性を測定した。配合比及び測定結果は表1に示した。

【0042】（比較例2）エボキシ化合物及びゴム状高分子化合物の添加量を75及び5重量部に変えた以外は比較例1と同様にして粘着剤シートを作成し、各種特性を測定した。配合比及び測定結果は表2に示した。表2から分かるようにエボキシ化合物を過剰に使用したために、架橋密度が高くなり粘着性を示さなかった。

【0043】（比較例3）エボキシ化合物（A）、ジオール化合物（B）及びゴム状高分子化合物（C）の添加量を25、55及び10重量部に変えた以外は比較例1と同様にして粘着剤シートを作成し、各種特性を測定した。配合比及び測定結果は表2に示した。表2から分かるようにジオール化合物の過剰の添加により、充分な鎖延長反応が進まなかつたためと考えられるが、UV照射後24時間以内に指触による判定では硬化しなかったことが分かる。

【0044】（比較例4）エボキシ化合物（A）、ジオール化合物（B）、ゴム状高分子化合物（C）及びロジンエステル（D）の添加量を47、20、3及び30重量部に変えた以外は比較例1と同様にして粘着剤シートを作成し、各種特性を測定した。配合比及び測定結果は表2に示した。表2から分かるようにゴム状高分子化合物の添加量が本発明の必要とする量に満たないために、ボールタック値、剥離強度共に弱く、また硬化時間が遅く、実際の使用にあたっては経時変化による粘着力の変化を生じる問題があった。

【0045】（比較例5）ジエボキシ化合物に加え、3官能エボキシ化合物（ダイセル化学工業社製、商品名エボリードGT-300、実施例5で使用のもの）を使用し、ジエボキシ化合物、3官能エボキシ化合物、ジオー

ル化合物及びゴム状高分子化合物の添加量をそれぞれ15、15、40及び20重量部に変え、得られた液状組成物の粘度を下げるために塗布前に70～90℃に加熱して使用した以外は比較例1と同様にして粘着剤シートを作成し、各種特性を測定した。配合比及び測定結果は表2に示した。表2から分かるように3官能エボキシ化合物を加えることによりエボキシ基の添加量が過剰に添加されたことになり、架橋が過剰に進み、粘着性を示さなかったものと考えられる。

【0046】(比較例6) 化合物(B)として、ジオール化合物(前記ポリブタジエンジオールを使用)とトリオール化合物(ダイセル化学工業社製、商品名プラクセル303)を用い、ジエボキシ化合物、ジオール化合

表1 [実施例]

	実施例-1	実施例-2	実施例-3	実施例-4	実施例-5	実施例-6
セロキサイト* 3000	30	35	40	40	30	35
エボリート* GT-300					5	
アーテンシオール R-15HT	20	30	20	10	30	25
プラクセル 303						5
エボフレンド A1020	20	15	10	30	15	15
ロジンエステル KE-311	30	20	30	10	20	20
ターアイナブロセス NR-26	—	—	—	10	—	—
DAICAT 11	2	2	2	2	2	2
硬化時間	60秒以下	60秒以下	60秒以下	60秒以下	60秒以下	60秒以下
ホールタック	7	8	9	10	7	7
剥離強度	0.9	1.3	1.9	0.7	0.9	0.9
保持力	15分	20分	15分	10分	45分	40分

【0048】

【表2】

表2 [比較例]

	比較例-1	比較例-2	比較例-3	比較例-4	比較例-5	比較例-6
セロキサイト* 3000	35	75	25	47	15	30
エボリート* GT-300					15	
アーテンシオール R-15HT	10	10	55	20	40	25
プラクセル 303						15
エボフレンド A1020	45	5	10	3	20	20
ロジンエステル KE-311	10	10	10	30	10	10
ターアイナブロセス NR-26						
DAICAT 11	2	2	2	2	2	2
硬化時間	60秒以下	60秒以下	硬化せず	360秒	60秒以下	60秒以下
ホールタック	2以下	2以下	—	8	2以下	2以下
180°剥離強度	測定不可	測定不可	—	0.4	測定不可	測定不可
保持力	即例不可	即例不可	—	60分以上	即例不可	即例不可

【0049】

【発明の効果】以上説明したように、低分子量のエボキシ化合物、エボキシ基と反応可能な官能基を有する低分子量の化合物、所定のゴム状高分子化合物にカチオン硬化触媒を、更に好ましくは粘着付与剤を配合した組成物は、特別な溶剤を使用する必要もなく溶液状になり、これを粘着剤シート用基材上に塗布し、UV照射をすれ

物、トリオール化合物及びゴム状高分子化合物の添加量をそれぞれ30、25、15及び20重量部に変え、得られた液状組成物の粘度を下げるために塗布前に70～90℃に加熱して使用した以外は比較例1と同様にして粘着剤シートを作成し、各種特性を測定した。配合比及び測定結果は表2に示した。3個のハイドロキシ基を有するトリオールを加えることにより、エボキシ基と反応性のある化合物が過剰に添加された組成物となり、架橋が過剰に進み、粘着性を示さなかったものと考えられる。

【0047】

【表1】

10

40

ば、該官能基を有する化合物はエボキシ化合物のエボキシ基と、更にはエボキシ化されることのあるゴム状高分子化合物の該エボキシ基と架橋反応して硬化皮膜を形成すると共に、ゴム状高分子化合物は粘着性成分として機能し、結局溶剤を使用することなく粘着強度の高い粘着剤を得ることができることが分かった。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコト (参考)

153/02

153/02

Fターム(参考) 4J036 AJ08 AK08 FA10 FB01 FB02  
FB05 FB10 FB11 FB12 GA00  
HA02 JA06  
4J040 BA172 CA012 CA042 CA092  
DA042 DA052 DA062 DA122  
DM011 DM012 EC002 EC031  
EC032 EC261 EC371 EC372  
GA11 HB10 HB11 JA01 JA09  
JB08 JB09 KA14 KA26 KA31  
LA01 NA12 NA16 NA19